Zur Kenntnis

der

Biazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Heinrich Münker

aus Wiesbaden.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1895.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0041

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines teuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die aromatischen Amine verhalten sich bekanntlich gegen Schwefelkohlenstoff anders als die Amine der Fettreihe; während diese sich mit Schwefelkohlenstoff zu Salzen der entsprechenden Dithiocarbaminsäure vereinigen:

$$CS_2 + 2NH_2C_2H_5 = CS\begin{matrix}NH.C_2H_5\\SH.NH_2C_2H_5\end{matrix},$$

erzeugen jene unter Schwefelwasserstoffabspaltung die aromatischen Thioharnstoffe:

$$CS_2 + 2NH_2C_6H_5 = CS\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + H_2S.$$

E. Fischer hat gefunden, dass die primären Hydrazine der aromatischen Reihe gleich den fetten Aminbasen sich mit Schwefelkohlenstoff zu vereinigen vermögen.[1]) Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich in der Kälte schon unter starker Wärmeentwicklung zu der krystallinischen Verbindung

$$(C_6H_5 . N_2H_3)_2CS_2,$$

welche als phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin bezeichnet werden kann. Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieselbe durch die Formel

$$C_6H_5—NH—NH—CS—SH_4N_2 . C_6H_5$$

ausgedrückt ist.

---

1) E. Fischer, Annal. der Chemie 190, 114.

Mittelst Säuren lässt sich obige Verbindung spalten in Phenylhydrazin und die freie Phenylsulfocarbazinsäure:

$$C_6H_5 . NH—NH—CS . SH;$$

hierdurch bestätigt sich auch die Ansicht, dass die Anlagerung des Schwefelkohlenstoffs an die Amidogruppe des Phenylhydrazins erfolgt. Die freie Phenylsulfocarbazinsäure hat ausgesprochen saure Eigenschaften und giebt nach den Untersuchungen von M. Busch[1]) ein schön krystallisierendes Kaliumsalz.

M. Busch hat nun gefunden, dass die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenylhydrazin in anderer Weise verläuft, wenn die Reaktion sich bei Gegenwart von alkoholischem Kali vollzieht.

Man erhält nämlich das Kaliumsalz einer stark sauren Verbindung, das den Ergebnissen der Analyse zufolge dadurch entstanden ist, dass ein Molekül Phenylhydrazin sich mit zwei Molekülen Schwefelkohlenstoff vereinigt hat. Wie die nähere Untersuchung ergab, geht die Bildung dieses Produktes vor sich, indem zunächst das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht:

$$C_6H_5.NH—NH_2+CS_2+KOH=CS<\begin{matrix}NH—NH.C_6H_5\\SK\end{matrix}+H_2O$$

Der Prozess verläuft also zunächst in der von Losanitzsch[2]) beim Anilin beobachteten Weise, wo sich intermediär das Kaliumphenyldithiocarbamat bildet:

$$C_6H_5.NH—NH_2+CS_2+KOH=CS<\begin{matrix}NH—NH.C_6H_5\\SK\end{matrix}+H_2O$$

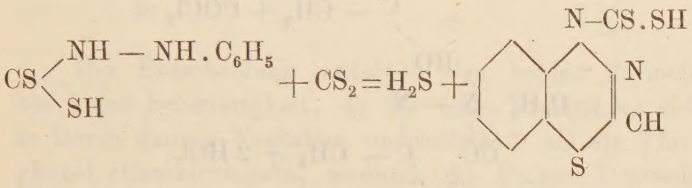
Auf die Phenylsulfocarbazinsäure wirkt dann unter Austritt von Schwefelwasserstoff ein zweites Molekül Schwefelkohlenstoff ein, wobei zunächst die Entstehung

---

[1]) Chem. Berichte 27, 2507.

[2]) Chem. Ber. 24, 3021.

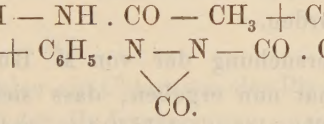
einer Sulfocarbizindithiocarbonsäure denkbar wäre, welcher nach den von Harries und Loewenstein[1]) veröffentlichten Untersuchungen folgende Formel zukommen müsste:



Die grosse Beständigkeit der neuen Verbindung machte jedoch von vornherein eine derartige Konstitution, das heisst das Vorhandensein einer Dithiocarbonsäure unwahrscheinlich.

M. Freund hat nun in seiner Abhandlung „Zur Kenntnis der Biazolone“ [2]) gezeigt, dass die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins mit Phosgen und Thiophosgen leicht in Reaktion treten, und dass sich dabei unter Abspaltung von Salzsäure schön krystallisierte Körper bilden, welche anfänglich als Abkömmlinge des hypothetischen Carbizins

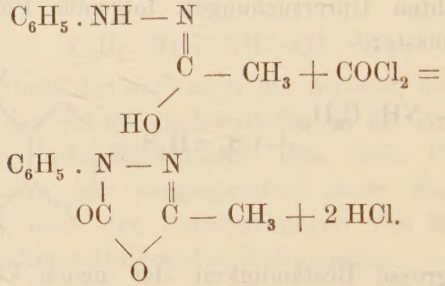
angesprochen wurden, indem man die Reaktion z. B. beim Acetylphenylhydrazin in folgender Weise verlaufend dachte:



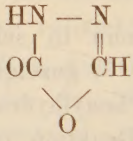
Freund hat jedoch gefunden, dass bei der Einwirkung von $COCl_2$ und $CSCl_2$ auf die Säure- und Harnstoffderivate des Phenylhydrazins, letztere nicht in der

[1]) Chem. Ber. 27, 861.
[2]) Chem. Ber. 24, 4178.

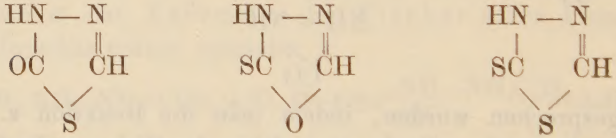
ihnen gewöhnlich zugeschriebenen, sondern in einer tautomeren Form in Reaktion treten:



Die Körper leiten sich demnach von einem ringförmigen Komplex ab:



welcher in Anlehnung an die Namenklatur von Hantzsch der Name „Biazolon“ beigelegt wurde, während für die Formen:



die Benennungen Thiobiazolon, ψ-Thiobiazalon und Dithiobiazolon eingeführt wurden.

Die Untersuchung der von M. Busch gefundenen Verbindung hat nun ergeben, dass sich auch hier ein Derivat des Biazolons gebildet hat, indem bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die intermediär gebildete Phenylsulfocarbazinsäure ein Schwefelatom des zweiten Schwefelkohlenstoffmoleküls mit einem Imid- und dem Sulfhydrylwasserstoff ausgetreten, wobei dann die Entstehung zweier tautomerer Formen möglich ist:

$$C_6H_5 . NH - NH . CSSH + CS_2 =$$

$$\text{I.)}\ H_2S + C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle SC}{|}}{N} - \underset{\underset{\displaystyle CS}{|}}{NH} \quad \text{oder II.)}\ C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle SC}{|}}{N} - \underset{\underset{\displaystyle CSH}{\|}}{N}$$

$$\underset{\underset{\displaystyle S}{\diagdown\ \diagup}}{SC \quad CS} \qquad\qquad \underset{\underset{\displaystyle S.}{\diagdown\ \diagup}}{SC \quad CSH}$$

Die Entscheidung zwischen den beiden Formeln bot keine Schwierigkeit, da die neue Verbindung sich in ihrem ganzen Verhalten unzweifelhaft als ein Thiophenol charakterisierte, wodurch die Formel I sowohl als auch die in Erwägung gezogene Form des Sulfocarbizins ausgeschlossen wird. Es ist demnach die Phenylsulfocarbazinsäure in der tautomeren Form:

$$C_6H_5 - NH - \underset{\underset{\displaystyle HS}{\diagup}}{\overset{\overset{\displaystyle N}{\|}}{CSH}}$$

in Reaktion getreten.

Die neue Verbindung (Formel II) ist also ein Phenyldithiobiazolonsulfhydrat.

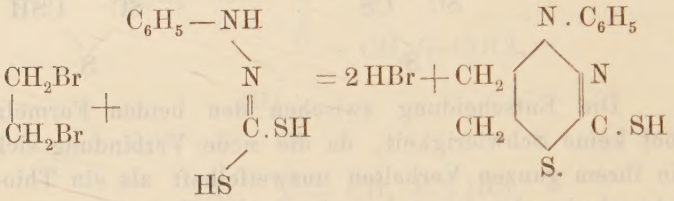
M. Busch hat nun versucht, ähnlich wie Schwefelkohlenstoff, so auch Phosgen mit der Sulfocarbazinsäure in Reaktion treten zu lassen. In der That verlief auch hier die Einwirkung im Sinne folgender Gleichung:

$$COCl_2 + C_6H_5 . NH - \underset{\underset{\displaystyle HS}{\diagup}}{\overset{\overset{\displaystyle N}{\|}}{CSH}} = 2\,HCl + C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle S.}{\diagdown\ \diagup}}{\underset{\underset{\displaystyle OC}{|}}{N} - \underset{\underset{\displaystyle CSH}{|}}{N}}$$

Es treten also ein Chloratom des Phosgens mit dem Imidwasserstoff der Hydrazingruppe, das zweite Chloratom mit dem Sulfhydrylwasserstoff als Chlorwasserstoff aus.

Ferner vereinigte sich die Phenylsulfocarbazinsäure auch mit einem Molekül Äthylenbromid unter Austritt von zwei Molekülen Bromwasserstoff, wobei die beiden

Komponenten aller Wahrscheinlichkeit nach zu einem sechsgliedrigen Ringkomplex, einem Derivate des 1. 3. 4. Diazthins zusammentreten:



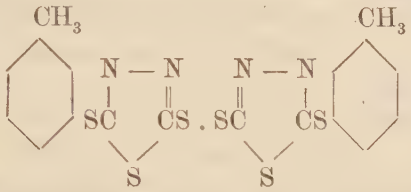
Auf Veranlassung von Herrn Dr. M. Busch habe ich nun versucht, die oben beschriebene Reaktion auf einige andere primäre Hydrazine auszudehnen, und gebe ich im Folgenden einen Bericht über die Beobachtungen, welche ich bei der angedeuteten Untersuchung des α- und β-Naphtylhydrazins, sowie des o-Tolylhydrazins gemacht habe.

Ihrer geringen Beständigkeit und der mit grossem Verluste verbundenen Reindarstellung wegen habe ich α- und β-Naphtylhydrazin nicht als freie Basen, sondern in Gestalt ihrer salzsauren Salze verwandt, während ich das o-Tolylhydrazin als freie Base in Arbeit nahm. Das nach der von M. Busch gefundenen Reaktion dargestellte Kondensationsprodukt des β-Naphtylhydrazins mit Schwefelkohlenstoff erhielt ich entsprechend dem von diesem Forscher dargestellten Kaliumsalz des Phenyldithiobiazolonsulfhydrates in schönen gelben Nadeln.

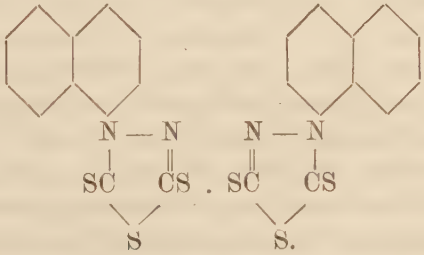
Bei den beiden Hydrazinen, welche ihre Hydrazingruppen in Ortho-Stellung zum Substituenten haben, konnten die Kaliumsalze der entsprechenden Verbindungen als solche ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht isoliert werden. Ich versuchte daher ihre Sulfhydrate zu gewinnen.

Auf Zusatz von verdünnten Säuren erhielt ich in beiden Fällen Abscheidungen von braunen Ölen, von welchen das aus dem α-Naphtylhydrazin dargestellte erst nach längerer Zeit, das aus dem o-Tolylhydrazin

dargestellte dagegen bald fest wurde. Die durch Umkrystallisieren der letzteren Verbindungen erhaltenen Körper zeigten nun nicht die Eigenschaften von Mercaptanen, sondern verhielten sich wie Disulfide; dieselben liessen sich reducieren und gaben sodann die entsprechenden Sulfhydrate. Die nähere Untersuchung, die mit der neuen Verbindung des o-Tolylhydrazins angestellt wurde, zeigte mir, dass ich zunächst das Disulfid des ortho-Tolyldithiobiazolonsulfhydrates erhalten hatte.



Ebenso konnte ich aus dem Verhalten der entsprechenden Verbindung des α-Naphtylhydrazins nur schliessen, dass sich das Disulfid des α-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrates gebildet hatte. Dass ich in diesem Falle ebenfalls ein Dithiobiazolon erhalten hatte, bestätigten mir sowohl die Eigenschaften als auch die quantitative Analyse.



Wenn nun in beiden in Frage kommenden Fällen zunächst auch die einfachen Mercaptane abgeschieden sein mochten, so gingen dieselben doch ihrer grösseren Oxydationsfähigkeit wegen in die Disulfide über und konnten nur als solche direkt rein gewonnen werden.

Aus dem Kaliummercaptid des β-Naphtyldithio-

biazolons war das Sulfhydrat leicht zu isolieren; dasselbe ist sehr beständig, und habe ich dasselbe daher zu Versuchen direkt verwenden können.

Die Sulfhydrate des α-Naphtyl- und o-Tolyldithiobiazolons erhielt ich aus den entsprechenden Disulfiden mittelst der Otto'schen Reaktion[1]) durch Behandlung mit alkoholischem Kali und Abscheidung mittelst verdünnter Säure:

$$2\begin{matrix}C_{12}H_7N_2S_2\\C_{12}H_7N_2S_2\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\,KOH = 3\,C_{12}H_7N_2S_2SK + C_{12}H_7N_2S_2\,.\,SO_2K + 2\,H_2O,$$

$$2\begin{matrix}C_9H_7N_2S_2\\C_9H_7N_2S_2\end{matrix}\Big\}S_2 + 4\,KOH = 3\,C_9H_7N_2S_2\,.\,SK + C_9H_7N_2S_2\,.\,SO_2K + 2\,H_2O,$$

$$3\,C_9H_7N_2S_2\,.\,SK + 3HCl = 3\,C_9H_7N_2S_2\,.\,SH + 3\,KCl.$$

Obige Reaktion spaltet also die Disulfide in die Kaliummercaptide und sulfinsauren Salze der zugehörigen Biazolonverbindungen.

Während nun die Oxydation nach meinen Beobachtungen bei dem Sulfhydrate der α-Naphtylverbindung fast sofort eintritt, erfolgt sie bei der ortho-Tolylverbindung erst allmählich. Bei der weiteren Untersuchung des β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrates habe ich gefunden, dass sich letzteres durch Säureanhydride und Säurechloride sehr leicht acylieren lässt. Das Kaliumsalz giebt mit Jodalkylen sehr leicht die Thiophenoläther des freien Mercaptans. Ferner erhielt ich durch Umsetzung des Kaliummercaptides mit anorganischen Salzen die entsprechenden metallorganischen Verbindungen, teils krystallisiert, teils als Niederschläge. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Jod, Kaliumpermanganat gelangt man wieder zu den Disulfiden. Bei der Behandlung mit Benzolsulfochlorid erhielt ich eben-

[1]) Chem. Ber. 9, 1637.

falls das Disulfid, indem ersteres oxydierend wirkte und wahrscheinlich zur Benzolsulfinsäure reduciert wurde.

Bei Anwendung der für drei Moleküle Sauerstoff berechneten Menge Kaliumpermanganat, bezogen auf ein Molekül Kaliummercaptid, resultierte das Kaliumsalz der β-Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure

$$C_{12}H_7N_2S_2 . SO_3K;$$

die freie Säure konnte ebenfalls isoliert werden.

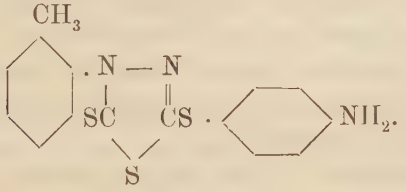
Mehrere Versuche, den Schwefel der Thioketongruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, gaben keine Resultate, da die entstehende Verbindung sehr leicht verschmiert, indem sie entweder durch das freie Alkali zersetzt wird, oder aber die Reduktion gleich zu weit geht.

Das ortho-Tolyldithiobiazolonsulfhydrat zeigte ein dem β-Naphtylderivate ganz entsprechendes Verhalten. Dasselbe giebt mit Jodmethyl sehr leicht den Methyläther $C_9H_7N_2S_2 . SCH_3$, mit Oxydationsmitteln das entsprechende Disulfid:

$$\left.\begin{matrix} C_9H_7N_2S_2 \\ C_9H_7N_2S_2 \end{matrix}\right\rangle S_2.$$

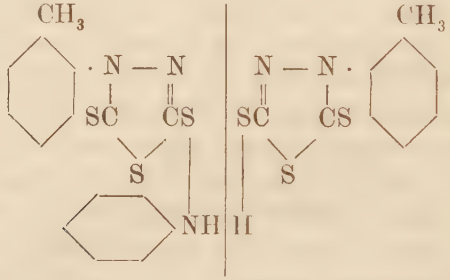
In gleicher Weise, wie das Sulfhydrat der β-Naphtylverbindung, mit zwei Molekülen Kaliumpermangat behandelt, das sulfonsaure Salz lieferte, gab auch das Disulfid des ortho-Tolylderivates mit der für vier Moleküle berechneten Menge Kaliumpermanganat, auf zwei Moleküle Sulfhydrat bezogen, das zugehörige sulfonsaure Salz. Die freie Sulfonsäure konnte jedoch ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht erhalten werden.

Durch Behandeln des Disulfides mit Anilin erhielt ich das Amidophenylsulfid des ortho-Tolyldithiobiazolons:



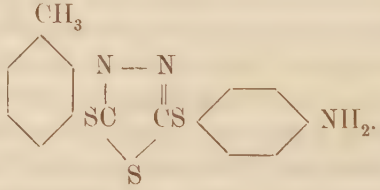
Es tritt bei dieser Reaktion wieder eine Spaltung des Disulfides ein, indem die Anilidogruppe C_6H_5NH— an die eine Hälfte des Disulfides tritt, während das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe mit der anderen Hälfte wieder das Mercaptan bildet.

Die Einwirkung dürfte sich nach folgendem Schema vollziehen:



Auf der einen Seite würde also ein sekundäres Amin entstehen, während auf der anderen Seite wieder das freie Sulfhydrat gebildet wird.

Die weitere Untersuchung hat jedoch ergeben, dass erstere Verbindung nicht entsteht; es findet eine Umlagerung statt, indem die Amidogruppe zur Biazolongruppe in Parastellung tritt.

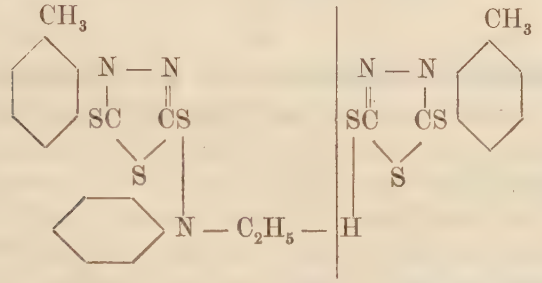


Dass sich nicht ein sekundäres, sondern ein primäres Amin gebildet hat, geht daraus hervor, dass der neue Körper durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt wird. Letztere giebt mit β-Naphtol einen roten Azofarbstoff.

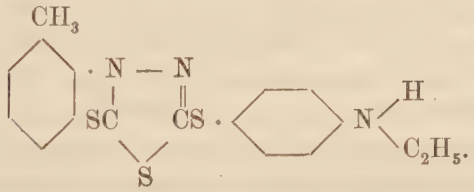
Im selben Sinne wie die obige Reaktion, gleichzeitig

als weitere Bestätigung derselben, verläuft auch die Einwirkung von Monoäthylanilin auf das Disulfid.

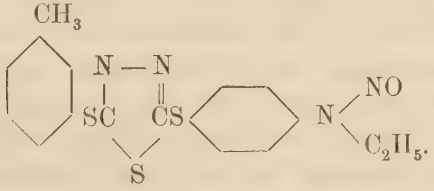
Hier müssten wir intermediär die Bildung eines tertiären Amins annehmen, wie folgende graphische Darstellung zeigt:



Auch hier findet Umlagerung statt, indem die äthylierte Amidogruppe in Parastellung zum Biazolonkern tritt, und wir erhalten das Äthylamidophenylsulfid des o-Tolyldithiobiazolons:



Dass sich hier nicht ein tertiäres Amin, sondern ein sekundäres gebildet hat, geht daraus hervor, dass der neue Körper mit Natriumnitrit ein Nitrosamin liefert.



Letzteres giebt denn auch die für Nitrosamine charakteristische Liebermann'sche Reaktion.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf β-Naphtylhydrazin.

Bei dem Versuche, das β-Naphtylhydrazin aus dem käuflichen β-Naphtylhydrazinchlorhydrat darzustellen, zeigte es sich, dass die Base sich leicht zersetzt und eine Reindarstellung nur unter grossem Verluste möglich war. Ich habe deshalb zu den nachfolgenden Versuchen direkt das Chlorhydrat in Anwendung gebracht und zur Bindung der Salzsäure eine entsprechende Menge Alkali mehr genommen.

20 g β-Naphtylhydrazinchlorhydrat, 25 g Schwefelkohlenstoff erhitzte ich in einem geräumigen Glaskolben mit einer Auflösung von 23 g alkoholischem Ätzkali in ca. 100 g absoluten Alkohol unter öfterem Schütteln am Rückflusskühler zum Kochen. Die Flüssigkeit schäumt dabei anfangs lebhaft auf, nimmt zuerst eine gelbgrüne und schliesslich eine rotbraune Farbe an. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf β-Naphtylhydrazin machte sich unter Entwicklung übelriechender Gase bemerkbar; es musste daher die Operation stets unter dem Abzuge vorgenommen werden. Nach ungefähr zehnstündigem Kochen durfte die Reaktion als beendet betrachtet werden. Der noch vorhandene, überschüssige Schwefelkohlenstoff wurde abdestilliert, und der Rückstand, der zum grossen Teile aus Chlorkalium bestand, abfiltriert. Um die Ausbeute möglichst vollständig zu gewinnen, wurde der auf dem Filter verbliebene Anteil mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols nochmals gut ausgekocht und der Auszug mit dem ersten Filtrate vereinigt.

Beim Erkalten der rotbraunen Flüssigkeit fiel das Kaliumsalz des β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrates

in gelblichen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und auf Thontellern getrocknet. Die Mutterlauge dampfte ich ein und gewann so noch eine beträchtliche Menge Kaliumsalz. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt ich das Produkt in schönen, gelblich weissen Nadeln. 100 Teile β-Naphtylhydrazinchlorhydrat gaben eine Ausbeute von 102 Teilen Kaliumsalz, dies entspricht 62 % der theoretischen Ausbeute. Das Salz ist in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, aus welchem es bei konzentrierter Lösung in der Kälte wieder auskrystallisiert.

Eine Kaliumbestimmung ergab folgendes Resultat:

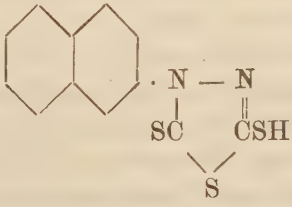
Angewandt: 0,2225 g Substanz.

Berechnet für $C_{12}H_7N_2S_3K$:	Gefunden:
K = 12,42 %.	12,36 %.

Das Kaliumsalz wurde nun in Wasser gelöst, und aus der filtrierten Lösung durch verdünnte Salzsäure das Sulfhydrat gefällt. Ich trocknete es auf Thon und krystallisierte es aus Benzol um.

Auf diese Weise erhielt ich das

β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrat



in feinen, weissen Nadeln.

Dasselbe vermag als Säure mit Metallen Salze zu bilden; jedoch hat es nicht so stark saure Eigenschaften wie das entsprechende Phenylderivat. Während letzteres sich durch Essigsäure nicht abscheiden lässt, wird die entsprechende β-Naphtylverbindung sowohl durch Essigsäure wie durch Salzsäure gefällt. Natriumcarbonatlösung löst das Sulfhydrat sofort unter lebhaftem Aufbrausen auf.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Gasolin und Ligroïn.

Es schmilzt bei 160°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1505 g gaben 0,289 CO_2 und 0,0445 H_2O,

0,2151 g gaben 19,8 ccm Stickstoff bei 22° Cels. und 748 mm Druck,

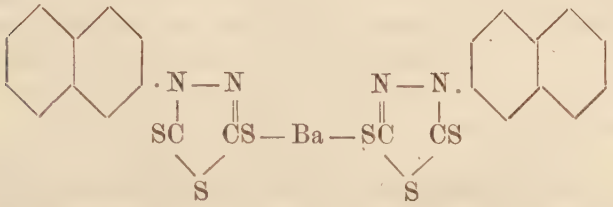
0,2154 g gaben 0,5388 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2S_3$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 52,17 %,	52,35 %	—	—
H = 2,89 %,	3,25 %	—	—
N = 10,14 %,	—	10,25 %	—
S = 34,78 %.	—	—	34,35 %.

Von den Salzen des Sulfhydrates erhielt ich ausser dem Kaliumsalz das Baryumsalz in schönen Krystallen, während die übrigen Metallverbindungen, teils wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser nicht isoliert werden konnten, teils amorphe Niederschläge bildeten.

Die Darstellung des Baryumsalzes geschah in folgender Weise: 1 g Kaliummercaptid wurde in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen gelöst, und zum Filtrate eine Auflösung von 0,5 g Baryumnitrat in wenig Wasser zugesetzt. Aus der konzentrierten und gut gekühlten Auflösung der beiden Salze krystallisierte nach einiger Zeit das Baryumsalz des Sulfhydrates aus. Dasselbe wurde aus Wasser umkrystallisiert und so in prächtigen, glänzenden, hellbgelben Blättchen erhalten.

Der Analyse zufolge kommt dem Baryumsalz folgende Zusammensetzung zu:



0,1868 g Baryumsalz lieferten 0,0622 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{14}N_4S_6Ba$:	Gefunden:
Ba = 19,94 %	19,57 %

Das Calcium- und Magnesiumsalz konnte ich ihrer Leichtlöslichkeit wegen nicht isolieren.

Die Silber-, Quecksilber- und Antimonverbindungen erhielt ich als hellgelbe, das Cobaltsalz als schmutziggrünen Niederschlag, das Eisensalz als grünlichschwarzen Niederschlag, das Nickelsalz als braungelben, bald in dunkelrot übergehenden Niederschlag, das Zinksalz als weissen, das Kupfersalz als schmutziggelben und das Wismutsalz als orangeroten Niederschlag.

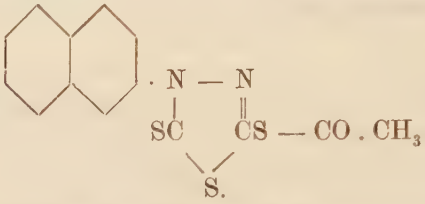
Tabellarische Übersicht über die Salze des

β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrates:

Ba	Ca	Mg	Zn	Ag	Hg	Pb
hellgelbe glänzende Blättchen	—	—	weiss	hellgelb	hellgelb	gelb.

Cu	Co	Ni	Fe	Bi	Sb
schmutzig gelb	schmutzig grün	braungelb in dunkelrot übergehend	grünlichschwarz	orangerot	gelb.

Acetyl-β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrat.



2 g Kaliummercaptid und 2 g Essigsäureanhydrid erhitzte ich eine Stunde lang am aufsteigenden Rohr und verdünnte die Flüssigkeit schliesslich mit Wasser, worauf sich beim Erkalten die neue Verbindung abschied. Die Krystallmasse wurde von der Mutterlauge befreit und auf Thon getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol in feinen Nadeln erhalten.

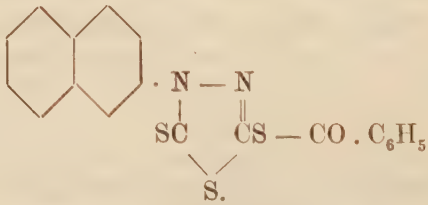
Die Verbindung schmilzt bei 145°.

Sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther, Chloroform und Eisessig; schwer löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,2029 g Substanz gaben 15,7 ccm Stickstoff bei 16° Cels. und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2S_3O$:	Gefunden:
N = 8,80 %	8,82 %

Benzoyl-β-Naphtyldithiobiazolonsulfhydrat.



2 g Kaliummercaptid wurden in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 2 g Benzoylchlorid versetzt, worauf sofort die Benzoylverbindung weiss ausfiel. Zur Auflösung etwa ausgeschiedenen Chlorkaliums

verdünnte ich die Flüssigkeit mit Wasser, filtrierte die ausgeschiedenen Krystalle ab und trocknete sie auf Thon. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol oder Äther erhielt ich die Benzoylverbindung in schönen, weissen Nadeln.

Sie schmilzt bei 175°.

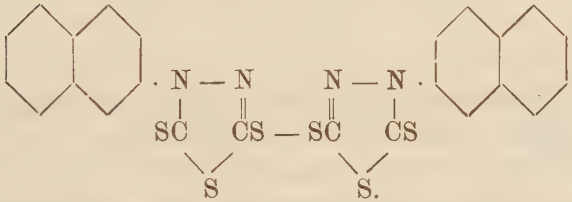
Sie ist löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther; unlöslich in Alkohol, Äther, Gasolin.

Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2423 g Substanz gaben 0,5348 CO_2 und 0,0756 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{12}N_2S_3O$:	Gefunden:
C = 60,00 %,	60,19 %,
H = 3,15 %.	3,46 %.

β-Naphtyldithiobiazolondisulfid.



5 g Kaliummercaptid wurden in alkoholischer Lösung so lange mit Eisenchlorid versetzt, bis die hierbei entstandene schwarze Farbe des zunächst entstehenden Eisensalzes des Sulfhydrates verschwunden war und eine rein hellgelbe Farbe auftrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und auf Thon getrocknet. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildete der Körper kleine gelbe Nadeln.

Er schmilzt bei 188°.

Nach der in der Einleitung erwähnten Otto'schen Reaktion lässt sich das Disulfid wieder zum Mercaptan und sulfinsaurem Salze reducieren.

$$2\begin{matrix} C_{12}H_7N_2S_2 \\ C_{12}H_7N_2S_2 \end{matrix}\Big\rangle S_2 + 4KOH = 3\,C_{12}H_7N_2S_2SK + C_{12}H_7N_2S_2 \,.\, SO_2K + 2\,H_2O.$$

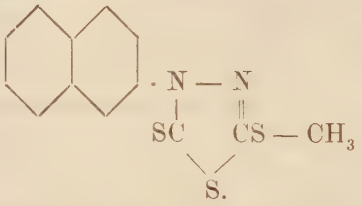
Es löst sich in heissem Chloroform, beim Erkalten wieder auskrystallisierend, ferner in Benzol; unlöslich ist es in Alkohol, Äther und Essigäther.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1952 g Substanz gaben 0,3738 CO_2 und 0,0529 H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:
C = 52,36 %,	52,22 %,
H = 2,54 %.	2,97 %.

Methylsulfid des β-Naphtyldithiobiazolons.



3 g Kaliummercaptid wurden in 15 g absolutem Alkohol gelöst und zu der völlig erkalteten, filtrierten Lösung 1,5 g Jodmethyl gegeben, und das Ganze eine viertel Stunde am Rückflusskühler bei guter Kühlung erhitzt.

Beim Erkalten schied sich die Methylverbindung in derben Krystallen aus; um etwa ausgeschiedenes Jodkalium zu entfernen, fügte ich Wasser hinzu.

Die Krystalle wurden nun von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und getrocknet; durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich die Methylverbindung in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen. Der Körper krystallisiert ausserordentlich leicht. Die Ausbeute ist quantitativ.

Weder durch Alkalien noch durch verdünnte Mineralsäuren wird der Methyläther verändert.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 112°.

Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Gasolin und Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

0,2268 g Substanz gaben 19,4 ccm Stickstoff bei 20° C. und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2S_3$:	Gefunden:
N = 9,65 %.	9,56 %.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das Kaliummercaptid.

4 g Kaliummercaptidlösung löste ich in ca. 20 g Alkohol auf, filtrierte die Lösung und versetzte sie mit 2,5 g Benzolsulfochlorid $C_6H_5 . SO_2Cl$.

Es schied sich sofort ein hellgelber Körper ab. Derselbe wurde durch Absaugen an der Luftpumpe von der Mutterlauge befreit und mit Wasser zur Entfernung etwa ausgeschiedenen Chlorkaliums nachgewaschen. Aus Benzol umkrystallisiert, erhielt ich ihn in gelben Nadeln.

Die nähere Untersuchung des Körpers ergab jedoch, dass nichts anderes vorlag als das Disulfid des β-Naphtyldithiobiazolons.

Der Schmelzpunkt lag genau bei 188°, dem Schmelzpunkte der oben beschriebenen Verbindung.

Die Stickstoffbestimmung gab ebenfalls ein auf das Disulfid des Biazolons bezügliches Resultat:

0,2142 g Substanz gaben 18,8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 744 mm Druck.

Berechnet für $(C_{12}H_7N_2S_2)_2S_2$:	Gefunden:
N = 10,18 %.	10,34 %.

Ausserdem waren die Löslichkeitsverhältnisse dieselben wie die bei dem Disulfid erwähnten.

Das Benzolsulfochlorid hat also in diesem Falle oxydierend gewirkt und dürfte bei der Reaktion die Benzolsulfosäure zur Benzolsulfinsäure reduciert worden sein.

Die Reaktion wird daher nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2\,C_{12}H_7N_2S_3K + C_6H_5SO_2Cl = KCl + C_6H_5SO_2K + C_{24}H_{14}N_4S_6.$$

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Kaliummercaptid.

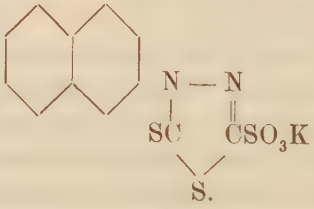
a) Kaliumsalz der β-Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure.

Von der Erwägung ausgehend, dass 2 Mol. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 3 Mol. Sauerstoff abgeben, setzte ich zu einer Auflösung von Kaliummercaptid (1 Mol.) in Wasser allmählich eine 3 % Lösung von Kaliumpermanganat (2 Mol.).

Da der bei der Oxydation entstehende Braunstein sich sehr voluminös abschied, so verdünnte ich die Flüssigkeit noch mit Wasser. Auch war es im Interesse einer guten Ausbeute, wie sich späterhin zeigte, dass die Oxydation in nicht zu konzentrierter Lösung vor sich ging, da sonst die Oxydation teilweise zu weit geht.

Das Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, das Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingeengt und der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Produkt krystallisierte ich aus Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge um und erhielt es in bräunlichen glänzenden Nadeln. Das Salz krystallisiert ausserordentlich leicht.

Nach der Analyse kommt dem Salze folgende Formel zu:



Das Salz schmilzt bei 264—265°.

Beim Trocknen unter dem Exsiccatar verwitterte das Salz; es liess dies darauf schliessen, dass die Verbindung Krystallwasser enthält. Zur Bestimmung des Wassergehaltes trocknete ich die Substanz im Xylolbade bis zur Gewichtskonstanz.

0,1714 g lufttrockene Substanz verloren 0,0111 an Gewicht.

Berechnet für $C_{12}H_7N_2S_3O_3K + 1^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 6{,}94\ ^0/_0$.	6,47 $^0/_0$.

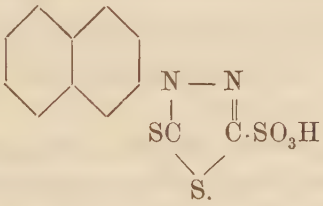
Die Kaliumbestimmung des wasserfreien Salzes ergab folgendes Resultat:

0,2021 g Substanz gaben 0,0477 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_7N_2S_3O_3K$:	Gefunden:
$K = 10{,}77\ ^0/_0$.	10,57 $^0/_0$.

Das Salz löst sich in Wasser, Alkohol, Eisessig.

b) Sulfonsäure des β-Naphtyldithiobiazolons.



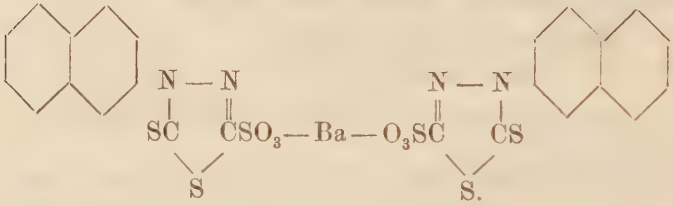
Das Kaliumsalz der β-Naphtyldithiobiazolonsulfonsäure löste ich in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen auf und setzte nach dem Erkalten Salzsäure im Überschuss hinzu. Da sich die freie Sulfonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausschied, liess ich dieselbe bei guter Eiskühlung auskrystallisieren. Die Mutterlauge musste schnell von den Krystallen abgesaugt werden, da letztere sich sonst leicht wieder in der wärmer gewordenen Flüssigkeit auflösten. Aus stark angesäuertem Wasser wurde die Sulfonsäure unter Beobachtung der vorhin erwähnten Vorsichtsmassregeln umkrystallisiert und so in gelbbraunen Blättchen erhalten.

Die unter dem Exsiccator getrocknete Sulfonsäure schmilzt bei 72—73°.

Mehrere Versuche, die Sulfonsäure zu verbrennen, hatten in Folge der Schwerbrennlichkeit derselben das Ergebnis, dass stets einige Prozente Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden.

Von den Salzen der Sulfonsäure krystallisiert das Baryumsalz in silberglänzenden Blättchen; dasselbe ist leichtlöslich in heissem Wasser.

Nach der Analyse kommt dem Salze folgende Zusammensetzung zu:



0,1697 g Baryumsalz lieferten 0,0501 $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_7N_2S_3O_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba = 17,49 %.	17,35 %.

Das Bleisalz bildet farblose, glänzende Blättchen; Silbernitratlösung bewirkt einen weissen Niederschlag, Kupfersulfat eine grün gefärbte Lösung.

Reduktion des β-Naphtyldithiobiazolons.

Es wurde versucht, den Schwefel der Thioketongruppe des obigen Körpers durch Wasserstoff zu ersetzen.

Das Sulfhydrat wurde in alkoholischer Lösung mit der für vier Atome Natrium berechneten Menge 2 % Natriumamalgam versetzt und der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs überlassen.

Es zeigte sich jedoch, dass der entstehende Körper sehr unbeständig sein musste, indem derselbe sich entweder unter dem Einflusse des Alkalis zersetzte oder aber die Reaktion gleich zu weit ging.

Ein Versuch, die Zersetzung mittelst Durchleitens von Kohlensäure zu verhindern, hatte ebenfalls keinen Erfolg.

Auch mit dem Disulfide des β-Naphtyldithiobiazolons wurde der Versuch angestellt; doch zeigten sich hier dieselben Erscheinungen.

II.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf α-Naphtylhydrazin.

Da die freie Base des α-Naphtylhydrazins sich ebenso wie die β-Verbindung leicht zersetzt, so wurde das Hydrazin in Gestalt seines salzsauren Salzes angewandt, und die auf die freie Base berechnete Menge alkoholischen Kalis entsprechend erhöht.

20 g α-Naphtylhydrazinchlorhydrat und 25 g Schwefelkohlenstoff wurden mit der Auflösung von 18 g alkoholischen Kalis in 100 g absolutem Alkohol am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Auch hier traten während des Kochens dieselben Erscheinungen auf wie bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf β-Naphtylhydrazin. Es ist anzunehmen, dass der Schwefelkohlenstoff als xanthogensaures Kalium einwirkt.

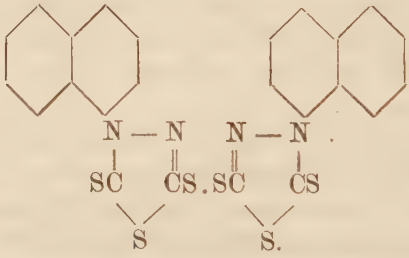
Nach zehnstündigem Kochen wurde die gesamte Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorkalium und den sonst noch in ihr enthaltenen festen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat von dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren befreit.

Da das Kaliumsalz des Mercaptans sich seiner Leichtlöslichkeit wegen beim Erkalten nicht ausschied, so wurde versucht, das Sulfhydrat zu gewinnen.

Ich verdünnte daher die klare Flüssigkeit genügend mit Wasser und setzte alsdann verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Alsbald schied sich ein dickes braunes Öl ab. Nachdem sich dasselbe vollständig am Boden des Glaskolbens gesammelt hatte, goss ich die überstehende Flüssigkeit möglichst voll-

ständig ab und nahm das Öl in Chloroform auf. Die Lösung trocknete ich mit Chlorcalcium und versetzte das Filtrat mit absolutem Alkohol, worauf sich ein krystallinisches Produkt ausschied. Dasselbe wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von absolutem Alkohol in schönen, hellgelben Blättchen erhalten. Die Mutterlauge wurde zur Erzielung weiterer Ausbeute durch Abdestillieren des Chloroforms eingeengt und wie oben mit absolutem Alkohol versetzt.

Der neue Körper erwies sich jedoch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, seinem Verhalten und seinen Eigenschaften nach nicht als ein Mercaptan, sondern als ein Disulfid, dem hier folgende Formel zukommt:



0,2066 g Substanz gaben 0,3947 CO_2 und 0,0566 H_2O, 0,1867 g Substanz gaben 16,6 ccm Stickstoff bei 16° Cels. und 735 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 52,36 %	52,10 %	—
H = 2,54 %	3,00 %	—
N = 10,18 %.	—	10,02 %.

Der Körper schmilzt bei 228°.

Natriumcarbonatlösung bleibt ganz ohne Einwirkung auf denselben, während sich das Sulfhydrat des β-Naphtyldithiobiazolons als Mercaptan darin sofort unter Aufbrausen auflöst. Während die Sulfhydrate der Dithiobiazolone in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln

meist löslich sind, wird das vorliegende Produkt nur von Chloroform leicht aufgenommen, dagegen schwer von Benzol, Alkohol und Äther. Die Lösung in absolutem Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Sulfhydrat des α-Naphtyldithiobiazolons.

In Alkohol suspendiert lässt sich die oben erhaltene Verbindung durch Natriumamalgam leicht reducieren. Die hierbei erhaltene alkoholische Lösung verdünnte ich mit etwas Wasser und setzte verdünnte Salzsäure hinzu, worauf das Sulfhydrat als weisser flockiger Niederschlag ausfiel.

Im ganz frisch gefällten Zustand löst es sich in Natriumcarbonatlösung auf. Dasselbe ist jedoch sehr unbeständig und färbt sich während des Trocknens gelb, wieder in das Disulfid übergehend, und wird dann wieder gänzlich unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Ebenso ist der Körper beim Umkrystallisieren unbeständig und färbt sich gelb. Es war daher nicht möglich, eine Analyse des Sulfhydrates auszuführen.

III.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ortho-Tolylhydrazin.

Da das ortho-Tolylhydrazin als freie Base ziemlich beständig, wurde dasselbe zu dem folgenden Versuche als solches angewandt.

30 g o-Tolylhydrazin löste ich in 50 g absolutem Alkohol auf und fügte hierzu 40 g Schwefelkohlenstoff; es machte sich dabei eine lebhafte Reaktion bemerkbar. Zu dieser Mischung gab ich durch den Rückflusskühler eine filtrierte Lösung von 28 g alkoholischem Ätzkali in 100 g absolutem Alkohol und erhitzte das Ganze zum Kochen. Unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit und Entwicklung unangenehm riechender Gase geht die Reaktion zwischen o-Tolylhydrazin und Schwefelkohlenstoff vor sich. Nach zehnstündigem Kochen konnte man die Reaktion als beendet betrachten.

Auch hier wurde der überschüssige Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren desselben zunächst entfernt. Es durfte also eine Probe der filtrierten Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt werden.

Es zeigte sich nun, dass auch im vorliegenden Falle das Kaliumsalz des o-Tolyldithiobiazolonsulfhydrates seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht erhalten liess. Analog wie bei dem α-Naphtylhydrazin wurde daher auch hier weiter verfahren. Die gesamte Flüssigkeit verdünnte ich nun mit Wasser und setzte verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Es schied sich ein braunes Öl ab, welches nach kurzer Zeit fest wurde. Die über demselben stehende Flüssigkeit goss ich ab und trocknete den neuen Körper auf Thon.

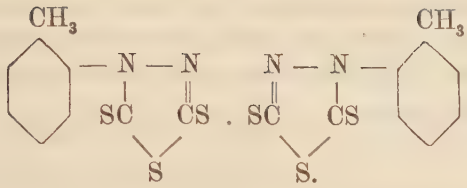
Frisch gefällt zeigt derselbe die Eigenschaften eines Sulfhydrates, indem er sich in kohlensaurer Natriumlösung unter Aufbrausen löste; derselbe ist jedoch unbeständig und geht nach kurzer Zeit in das Disulfid über.

Ich reinigte die Verbindung durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Gasolin, worauf ich sie in gelben, glänzenden Blättchen erhielt.

Der reine Körper besass nun nicht mehr die Eigenschaften eines Sulfhydrates, dagegen diejenigen eines Disulfides; er löste sich also nicht mehr in kohlensaurer Natriumlösung auf. Eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Beckmann'schen Apparate nach der Siedemethode (Benzol als Lösungsmittel) zeigte ebenfalls, dass der Verbindung die doppelte Molekulargrösse zukommt.

№	Angewandte Substanz	Angewandte Benzolmenge	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
I.	0,16	10,3	0,08	517	478
II.	0,1738	10,3	0,086	521	478.

Wir finden also bestätigt, dass wir das Disulfid des o-Tolyldithiobiazolons vor uns haben:



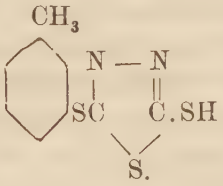
Die vollständige Analyse der obigen Verbindung ergab folgende Resultate:

0,1848 g Substanz gaben 0,3082 CO_2 und 0,0557 H_2O,
0,1600 g Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 16° Cels. und 744 mm Druck,
0,1967 g Substanz gaben 0,5788 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4S_6$:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 45,18 %,	45,45 %	—	—
H = 2,92 %,	3,34 %	—	—
N = 11,71 %,	—	11,69 %	—
S = 40,16 %.	—	—	40,36 %.

Das Disulfid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. Es schmilzt bei 152°.

Sulfhydrat des o-Tolyldithiobiazolons.



Ich habe nun versucht, aus dem Disulfide mittelst der Otto'schen Reaktion durch Behandlung mit alkoholischem Kali und Ausfällen mittelst Säure das Sulfhydrat des o-Tolyldithibiazolons zu gewinnen.

2 g Disulfid erhitzte ich kurze Zeit mit einer Auflösung von 2 g alkoholischem Kali in ca. 20 ccm abso-

lutem Alkohol zum Kochen, und versetzte nach dem Erkalten die alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure, worauf das Sulfhydrat als weisser Niederschlag ausfiel.

$$2\begin{matrix}C_9H_7N_2S_2\\C_9H_7N_2S_2\end{matrix}\Big\}S_2 + 4KOH = 3\,C_9H_7N_2S_2SK + C_9H_7N_2S_2SO_2K + 2H_2O.$$

$$C_9H_7N_2S_2SK + HCl = KCl + C_9H_7N_2S_2 \,.\, SH.$$

Zur Entfernung etwa mitausgeschiedenen anorganischen Salzes, Chlorkalium, verdünnte ich mit Wasser, filtrierte das Sulfhydrat ab und trocknete es auf Thon. Um es nun ganz rein zu erhalten, löste ich dasselbe wieder in kohlensaurer Natriumlösung auf und fällte es daraus wieder mit verdünnter Salzsäure, worauf ich es rein weiss erhielt.

Ich versuchte nun das Sulfhydrat umzukrystallisieren. Ich löste es in Äther auf und konzentrierte sodann die Lösung möglichst durch Abdestillieren des Äthers. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Sulfhydrat an den Wänden des Gefässes, gemischt mit Disulfid, als gelbe Krystallmasse aus. Dasselbe konnte daher nicht zur Analyse verwandt werden.

Um daher ein möglichst analysenreines Präparat zu erhalten, wurde das in der oben beschriebenen Weise dargestellte und aus kohlensaurer Natriumlösung mittelst Säure wieder abgeschiedene Produkt zuerst mit Wasser und nachher mit wenig Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2027 g Substanz gaben 0,3334 CO_2 und 0,0668 H_2O.

Berechnet für $C_9H_8N_2S_3$:	Gefunden:
C = 45,00 %,	44,84 %,
H = 3,33 %.	3,65 %.

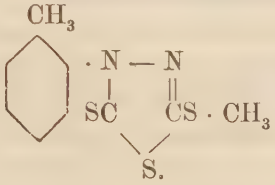
Das Sulfhydrat schmilzt bei 134—135°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung trübt sich mit Wasser und lässt auf Zusatz von Säure das Sulfhydrat

wieder ausfallen. In alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid wieder das Disulfid, ebenso auch durch Jodlösung. Das so dargestellte Disulfid erhielt ich beim Umkrystallisieren aus Chloroform in prächtigen, hellgelben Blättchen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte mit dem Sulfhydrate seiner Unbeständigkeit wegen nicht vorgenommen werden; dagegen wurde eine solche mit dem Methyläther des Mercaptans ausgeführt.

Methyläther des o-Tolyldithiobiazolons.



2 g Sulfhydrat wurden mit 1,5 g Jodmethyl und 1 g Ätzkali, in absolutem Alkohol gelöst, eine viertel Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Die Reaktion zwischen dem Jodmethyl und dem Sulfhydrat tritt schnell ein. Zur Lösung des ausgeschiedenen Jodkaliums setzte ich Wasser zur Lösung hinzu, worauf sich die Methylverbindung sofort in weissen Nadeln ausschied. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Verbindung rein; dieselbe krystallisiert ausserordentlich leicht.

Sie ist leicht löslich in Äther, Chloroform und heissem Alkohol, aus letzterem beim Erkalten wieder auskrystallisierend.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 98°.

0,1865 g Substanz gaben 18,2 ccm Stickstoff bei 16° C. und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2S_3$:	Gefunden:
N = 11,02 %.	11,07 %.

Ferner erbrachte auch eine mit dem Beckmann'schen Apparate nach der Siedemethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung den Beweis, dass der vorliegenden Verbindung eine der oben angeführten Constitution entsprechende Molekulargrösse zukommt.

№	Angewandte Substanz	Angewandte Benzolmenge	Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
I.	0,1445	10,3	0,142°	263	254.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf o-Tolyldithiobiazolondisulfid.

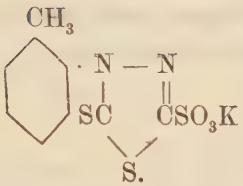
10 Gramm Disulfid-Verbindung wurden fein gepulvert in ca. 500 ccm Wasser suspendiert und hierzu allmählich unter Umschütteln der Flüssigkeit eine Auflösung von 15 g Kaliumpermanganat in ca. 500 ccm Wasser gegeben.

Von der Überlegung ausgehend, dass zwei Moleküle Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung drei Moleküle Sauerstoff abgeben, wurde bei dem angewandten Disulfide die Menge des Kaliumpermanganates für vier Moleküle berechnet.

Die Flüssigkeit liess ich sodann unter zeitweiligem Umschütteln derselben, so lange stehen, bis nur noch wenig unverändertes Disulfid zu bemerken und die rote Farbe des Kaliumpermanganates verschwunden war.

Der abgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert, das Filtrat stark eingeengt und der Krystallisation überlassen. Das Kaliumsalz der o-Tolyldithiobiazolonsulfonsäure schied sich dabei in weissen Nadeln aus; durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde dasselbe gereinigt. Das Salz schmilzt bei 140°.

Nach der Analyse kommt ihm folgende Constitution zu:



0,1799 g Substanz gaben 0,0497 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_7N_2S_3O_3K$:	Gefunden:
K = 12,34 %	11,96 %

Die freie Sulfonsäure scheidet sich ihrer Leichtlöslichkeit wegen auf Zusatz von Mineralsäure nicht aus.

Einwirkung von Anilin auf o-Tolyldithiobiazolondisulfid.

2 Gramm Disulfid wurden mit 4 g Anilin, in 40 bis 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, $1^1/_2$ Stunden am aufsteigenden Rohr zum Kochen erhitzt. Die schliesslich erhaltene klare Lösung versetzte ich mit Wasser bis zur starken Trübung, worauf die Abscheidung eines gelbbraunen Öles stattfand. Letzteres nahm ich in Äther auf, trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und versetzte sie mit alkoholischer Salzsäure. Es schied sich das Reaktionsprodukt als salzsaures Salz in Gestalt von weichen verfilzten Nadeln aus.

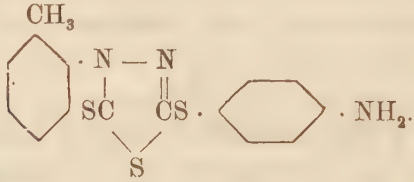
Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Alkohol und dissociiert mit Wasser.

Die freie Base stellte ich dar, indem ich das salzsaure Salz der neuen Verbindung in Wasser suspendierte und mit Alkali behandelte. Die Base löst sich leicht in Alkohol und fällt aus dieser Lösung bei Zusatz von einigen Tropfen Wasser in weissen Nädelchen aus.

Dieselben erwiesen sich als leicht löslich in Äther, Benzol, schwer löslich in Gasolin.

Der Körper schmilzt bei 128°.

Demselben kommt nach der Analyse und seinem Verhalten folgende Formel zu:



Die Verbindung ist also ein

Amidophenylsulfid des o-Tolyldithiobiazolons.

Die Stickstoffbestimmung des Körpers ergab folgendes Resultat:

0,2748 g Substanz gaben 29,8 ccm Stickstoff bei 13° C. und 744 mm Druck.

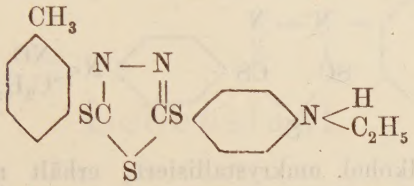
Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3S_3$:	Gefunden:
12,68 %	12,54 %

Zur weiteren Bestätigung obiger Formel, nach welcher die Verbindung ein primäres Amin ist, behandelte ich dieselbe in alkoholischer salzsaurer Lösung mit einigen Körnchen Natriumnitrit und setzte hierauf eine alkalische Lösung von β-Naphtol hinzu. Ich erhielt einen prächtigen, zinnoberroten Azofarbstoff.

Einwirkung von Monoäthylanilin auf das Disulfid des o-Tolyldithiobiazolons.

2 Gramm o-Tolyldithiobiazolondisulfid wurden mit 4 g Monoäthylanilin in 50 ccm absolutem Alkohol ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang am aufsteigenden Rohr gekocht. Die schliesslich erzielte bräunlich gefärbte Lösung versetzte ich mit Essigsäure, die Flüssigkeit trübte sich, und es fielen blättchenförmige Krystalle aus, die auf Zusatz von Wasser noch zahlreicher wurden. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erhält man sie in der Wärme in Blättchen, in der Kälte in wasserhellen Nadeln.

Das so erhaltene Condensationsprodukt, das Äthylamidophenylsulfid des o-Tolyldithiobiazolons:



ist löslich in siedendem Alkohol und Äther, sehr leicht in siedendem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in niedrig siedendem Ligroïn.

Der Körper schmilzt bei 137°.

0,1906 g Substanz gaben 0,4003 CO_2 u. 0,0832 H_2O.

0,2057 g Substanz gaben 20,6 ccm Stickstoff bei 16° C. und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3S_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 56,82 %,	57,24 %,	—
H = 4,73 %,	4,87 %,	—
N = 11,69 %.	—	11,48 %.

Das salzsaure Salz der Verbindung erhielt ich, indem ich letztere in Alkohol löste, die Lösung mit alkoholischer Salzsäure versetzte und Äther hinzufügte.

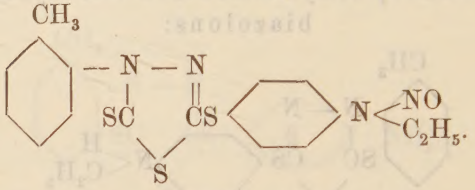
Die ausgeschiedenen Krystalle reinigte ich durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther und erhielt so das salzsaure Salz in flachen silberglänzenden Nadeln.

In Alkohol ist letzteres leicht löslich, mit Wasser dissociiert es. Es schmilzt bei 164 — 165°.

War nun die oben angeführte Formel der oben beschriebenen Verbindung richtig, so musste dieselbe als sekundäres Amin das zugehörige Nitrosamin geben.

In der That erhielt ich durch Hinzufügen der berechneten Menge Natriumnitrit zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der neuen Verbindung das

Äthylphenylnitrosamin des o-Tolyldithiobiazolonsulfhydrates:



Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in feinen, weissen Nädelchen.

Der Körper zeigt die allen Nitrosaminen eigentümliche Liebermannsche Reaktion. Das Nitrosamin schmilzt bei 124°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1156 g Substanz gaben 14,4 ccm Stickstoff bei 13° C. und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4S_3O$:	Gefunden:
N = 14,43 %	14,46 %

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. O. Fischer für das Wohlwollen, welches derselbe mir während meines Studiums und meiner Arbeit gegenüber zu Teil werden liess, als auch ganz besonders Herrn Privatdocent Dr. M. Busch, unter dessen spezieller Leitung ich die Arbeit ausführte, für die mir in so grossem Masse und in liebenswürdigster Weise während meines Studiums und ganz besonders bei der vorliegenden Arbeit erwiesene Hülfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Münker, evangelisch, wurde am 26. Dezember 1865 zu Irlich, Kreis Neuwied, geboren, besuchte die Gymnasien in Neuwied und in Wiesbaden, begann am 1. April 1883 die pharmaceutische Laufbahn, bezog im Frühjahr 1889 die Universität München und bestand daselbst am 11. Juni 1891 das pharmaceutische Staatsexamen. Nach Ableistung meines Dienstjahres bezog ich mit dem Sommersemester 1893 die Universität Erlangen und studierte daselbst Chemie.